

**FILM-FORMING MATERIAL**

**Patent number:** JP2001192531  
**Publication date:** 2001-07-17  
**Inventor:** GOTO KOHEI; TAKAHASHI MASAYUKI; YAMAKAWA YOSHITAKA; TSUNODA MAYUMI; KAWABE KENICHI; IIGORI ROJANSKII  
**Applicant:** JSR CORP  
**Classification:**  
**- international:** *C08L61/00; G01N27/333; H01B1/06; H01G9/028; H01M6/18; H01M8/02; H01M10/40; C08L61/00; G01N27/333; H01B1/06; H01G9/022; H01M6/18; H01M8/02; H01M10/36; (IPC1-7): H01M6/18; H01M8/02; H01M10/40; C08L61/00; G01N27/333; H01B1/06; H01G9/028*  
**- european:**  
**Application number:** JP20000001062 20000106  
**Priority number(s):** JP20000001062 20000106

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001192531**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a proton-conductive film-forming material which exhibits a high proton conductivity in a wide temperature range, is prevented from swelling in water, and is excellent in durability. **SOLUTION:** This material comprises a polymer which contains at least 50 mol% specific repeating structural units and has sulfo groups.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192531

(P2001-192531A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 L 61/00		C 0 8 L 61/00	4 J 0 0 2
G 0 1 N 27/333		H 0 1 B 1/06	A 5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/06		H 0 1 M 6/18	E 5 H 0 2 4
H 0 1 G 9/028		8/02	P 5 H 0 2 6
// H 0 1 M 6/18		10/40	B 5 H 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-1062(P2000-1062)

(22) 出願日 平成12年1月6日 (2000.1.6)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 高橋 昌之

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜形成材料

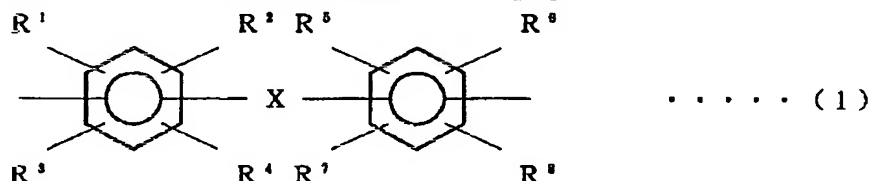
(57) 【要約】

【課題】 広範囲の温度領域にわたって高いプロトン伝導性を有し、水中での膨潤が抑制され、耐久性に優れたプロトン伝導性の膜形成材料を提供すること。

【解決手段】 特定の繰り返し構造単位50モル%以上からなり、かつ分子中にスルホン酸基を有する重合体からなる膜形成材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される繰り返し構造単位、下記一般式(2)で表される繰り返し構造単位、および下記一般式(3)で表される繰り返し構造単位、



〔式中、Xは-CYY'- (ここで、Y~Y'は同一または異なり、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す)で表される基、またはフルオレニレン基を示し、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>は同一または異なる

位の群から選ばれた少なくとも1種の繰り返し構造単位50モル%以上からなり、かつ分子中にスルホン酸基を有する重合体からなる膜形成材料。

## 【化1】

り、水素原子、スルホン酸基、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアリール基である。〕

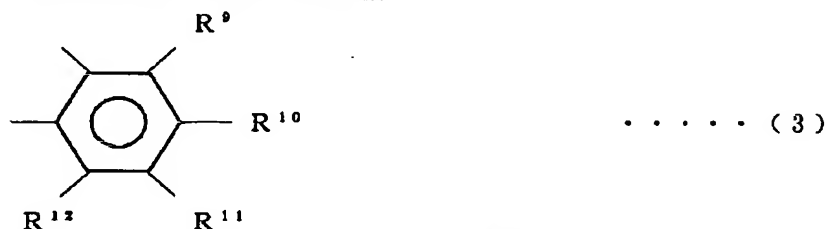
## 【化2】



〔式中、R<sup>9</sup>~R<sup>12</sup>は、同一または異なり、スルホン酸基、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、アリール基または官能基を含む1価の有機

基を示す。〕

## 【化3】



〔式中、R<sup>9</sup>~R<sup>12</sup>は、一般式(2)に同じ。〕

【請求項2】 上記スルホン酸基を有する重合体のスルホン化前の前駆体ポリマーのポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000~1,000,000である請求項1記載の膜形成材料。

【請求項3】 請求項1~2いずれか1項記載の膜形成材料からなるプロトン伝導膜。

【請求項4】 請求項1記載の、一般式(1)で表される繰り返し構造単位(ただし、スルホン酸基を除く)、一般式(2)で表される繰り返し構造単位(ただし、スルホン酸基を除く)、および一般式(3)で表される繰り返し構造単位(ただし、スルホン酸基を除く)の群から選ばれた少なくとも1種の繰り返し構造単位50モル%以上からなる重合体を、スルホン化剤を用いてスルホン化することを特徴とする請求項1記載の分子中にスルホン酸基を有する重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、膜形成材料、さら

に詳細には、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性の膜形成材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電解質は、通常、(水)溶液で用いられることが多い。しかし、近年、これを固体系に置き替えていく傾向が高まってきている。その第1の理由としては、例えば上記電気・電子材料に応用する場合のプロセシングの容易さであり、第2の理由としては、軽薄短小・高電力化への移行である。従来、プロトン伝導性材料としては、無機物からなるもの、有機物からなるものの両方が知られている。無機物の例としては、例えば水化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これら無機化合物は界面での接触が充分でなく、伝導層を基板あるいは電極上に形成するには問題が多い。

【0003】 一方、有機化合物の例としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸などのビニル系ポリマーのスルホン化物、

ナフィオン（デュボン社製）を代表とするパーフルオロアルキルスルホン酸ポリマー、パーフルオロアルキルカルボン酸ポリマー、ポリベンズイミダゾールやポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性高分子にスルホン酸基やリン酸基を導入したポリマー〔Polymer preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p2490~2492 (1993)、Polymer Preprints, Japan, Vol. 43, No. 3, p735~p736 (1994)、Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p730 (1993)〕などの有機系ポリマーが挙げられる。

【0004】これら有機系ポリマーは、溶媒に可溶であるため、または熱可塑性であるため、これらポリマー溶液をキャストニングするか、溶融押し出しによるフィルム化することにより、電極上に容易に伝導膜を接合できる。しかしながら、これら有機系ポリマーの多くは、プロトン伝導性がまだ充分でないことに加え、耐久性や高温（100℃付近）でプロトン伝導性が低下してしまうことや、湿度条件下の依存性が大きいこと、あるいは電極との密着性が充分満足のいくものとはいえなかった

り、含水ポリマー構造に起因する移動中の過度の膨潤による強度の低下や形状の崩壊に至るという問題がある。したがって、これらの有機ポリマーは、上記の電気・電子材料などに応用するには種々問題がある。

【0005】

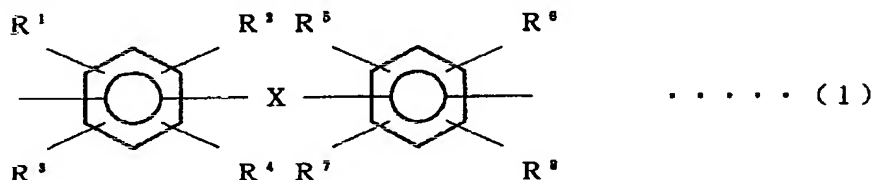
【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術的課題を背景になされたもので、広範囲の温度領域にわたって高いプロトン伝導性を有し、水中での膨潤が抑制され、耐久性に優れたプロトン伝導性の膜形成材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式（1）で表される繰り返し構造単位、下記一般式（2）で表される繰り返し構造単位、および下記一般式（3）で表される繰り返し構造単位の群から選ばれた少なくとも1種の繰り返し構造単位50モル%以上からなり、かつ分子中にスルホン酸基を有する重合体（以下「スルホン酸基含有重合体」ともいう）からなる膜形成材料に関する。

【0007】

【化4】



【0008】〔式中、Xは-CYY'-（ここで、Y~Y'は同一または異なり、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す）で表される基、またはフルオレニレン基を示し、R1~R8は同一または異なり、水素原子、スルホン酸基、ハロゲン原

子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、またはアリール基である。〕

【0009】

【化5】

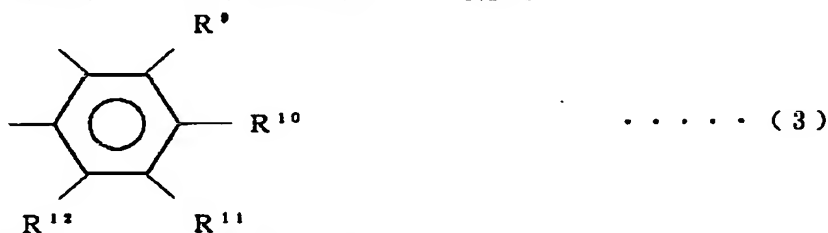


【0010】（式中、R9~R12は、同一または異なり、スルホン酸基、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、アリール基、または官能基

を含む1価の有機基を示す。）

【0011】

【化6】



【0012】〔式中、R9~R12は、一般式（2）に同

じ。〕

ここで、上記スルホン酸基含有重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量は、1,000～1,000,000であることが好ましい。次に、本発明は、上記膜形成材料からなるプロトン伝導膜に関する。ここで、本発明の膜形成材料に用いられる、上記スルホン酸基含有重合体は、上記の、一般式(1)で表される繰り返し構造単位(ただし、スルホン酸基を除く)、一般式(2)で表される繰り返し構造単位(ただし、スルホン酸基を除く)、および一般式(3)で表される繰り返し構造単位(ただし、スルホン酸基を除く)の群から選ばれた少なくとも1種の繰り返し構造単位50モル%以上からなる重合体を、スルホン化剤を用いてスルホン化することが好ましい。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明の膜形成材料に用いられるスルホン酸基含有重合体は、上記一般式(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種の繰り返し構造単位を50モル%以上からなり、分子中にスルホン酸基を有する重合体であれば、いかなるものでもよい。したがって、本発明の膜形成材料に用いられるスルホン酸基含有重合体としては、例えば、①上記一般式(1)～(3)に対応し、かつスルホン酸基を有するスルホン酸基含有モノマーを、遷移金属化合物を含む触媒系の存在下で(共)重合して得られるものであってもよい。また、②上記一般式(1)～(3)に対応し、かつスルホン酸基を有しないモノマーを、遷移金属化合物を含む触媒の存在下で(共)重合し、次いで、スルホン化剤を用いて、スルホン化して得られるものであってもよい(後スルホン化法)。好ましくは、重合度の制御の容易さから、後者の②後スルホン化法である。本発明の膜形成材料に用いられるスルホン酸基含有重合体として、以下、後スルホン化法により得られるものについて、説明する。

【0014】まず、上記一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有する(ただし、スルホン酸基を有しない)重合体(以下「重合体(1)」ともいう)について、説明する。上記一般式(1)で表される繰り返し構造単位 $-CY Y'-$ の $Y \sim Y'$ のうち、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが、またアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、トリル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。また、上記一般式(1)中の $R^1 \sim R^8$ のうち、ハロゲン原子としては、フッ素原子などが、アルキル基としては、メチル基、エチル基などが、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが、アリール基としては、プロベニル基などが、アリール基としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。一

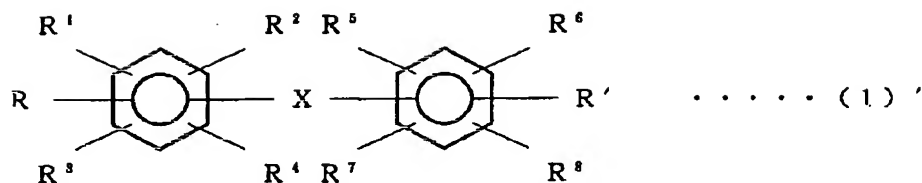
般式(1)において、Xとしては、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)(C_6H_5)-$ 、フルオレニレン基、特にフルオレニレン基が好ましい。

【0015】上記一般式(1)で表される繰り返し構造単位(ただし、スルホン酸基を有しない)を有する重合体の具体例としては、ポリ(4,4'-ビフェニレン-2,2'-ヘキサフルオロイソプロピリデン)、ポリ(4,4'-ビフェニレンメチレン)、ポリ(4,4'-ビフェニレンジフェニルメチレン)、ポリ(2,2'-ジメチル-4,4'-ビフェニレン-2,2'-ヘキサフルオロイソプロピリデン)、ポリ(2,2'-ジプロベニル-4,4'-ビフェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン)、ポリ(2,2',6,6'-テトラメチル-4,4'-ビフェニレン-2,2'-ヘキサフルオロイソプロピリデン)、ポリ(4,4'-ビフェニレン-9,9-フルオレニレン)、ポリ(2,2'-ジメチル-4,4'-ジフェニレン-9,9-フルオレニレン)、ポリ(2,2',6,6'-テトラメチル-4,4'-ビフェニレン-9,9-フルオレニレン)、ポリ(2,2'-ジプロベニル-4,4'-ビフェニレン-9,9-フルオレニレン)、ポリ(2,2'-ジフェニル-4,4'-ビフェニレン-9,9-フルオレニレン)、ポリ(2,2'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジフェニルメチレン)、ポリ(2,2',6,6'-テトラメチル-4,4'-ビフェニレンジフェニルメチレン)、ポリ(2,2'-ジプロベニル-4,4'-ビフェニレンジフェニルメチレン)、ポリ(2,2'-ジフルオロ-4,4'-ビフェニレンジフェニルメチレン)、ポリ(2,2',6,6'-テトラフルオロ-4,4'-ビフェニレンジフェニルメチレン)、ポリ(2,2'-ジフルオロ-4,4'-ビフェニレン-9,9-フルオレニレン)、ポリ(2,2',6,6'-テトラフルオロ-4,4'-ビフェニレン-9,9-フルオレニレン)、ポリ(4,4'-ビフェニレンメチレン)、ポリ(2,2'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンメチレン)、ポリ(2,2',6,6'-テトラメチル-4,4'-ビフェニレンメチレン)、ポリ(2,2'-ジプロベニル-4,4'-ビフェニレン)、ポリ(4,4'-ビフェニレントリフルオロメチルフェニルメチレン)、ポリ(4,4'-ビフェニレンフェニルメチレン)などが挙げられる。

【0016】本発明で用いられる重合体(1)は、一般式(1)'で表されるモノマー(ただし、スルホン酸基を有しない)を、遷移金属化合物を含む触媒系の存在下に、重合溶媒中で重合することにより製造される。

#### 【0017】

【化7】



【0018】ここで、上記一般式(1)'中、Xおよび $R^1 \sim R^8$ は上記一般式(1)と同様であり、 $R \sim R'$ は同一または異なり、ハロゲン原子、または $-\text{OSO}_2\text{Z}$ （ここで、Zはアルキル基、ハロゲン化アルキル基もしくはアリール基を示す）で表される基である。一般式(1)'において、Xとしては、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$ 、フルオレニレン基が好ましく、 $R \sim R'$ としては、 $-\text{OSO}_2\text{Z}$ で表される基が好ましい。上記一般式(1)'中、 $R \sim R'$ のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また、一般式(1)'中、 $-\text{OSO}_2\text{Z}$ 中のZを構成する、アルキル基としてはメチル基、エチル基などが、ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基などが、アリール基としてはフェニル基、p-トリル基などが挙げられる。

【0019】上記一般式(1)'で表されるモノマーの具体例としては、2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)フルオレン、ビス(4-メチ

ルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)メタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)フェニルメタンなどが挙げられる。

【0020】また、一般式(1)'で表されるモノマーの具体例としては、2, 2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)フルオレン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニ

フルオロメチルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)メタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)などが挙げられる。

【0021】さらに、上記一般式(1)'で表されるモノマーの具体例としては、2, 2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)フルオレン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)メタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス(4-フェニルスルフォニロキシフェニル)フェニルメタンなどが挙げられる。

【0022】さらにまた、上記一般式(1)'で表されるモノマーの具体例としては、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパ

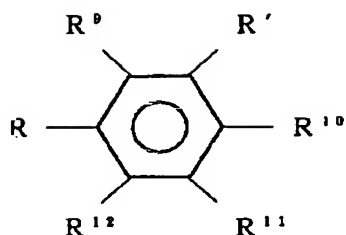
ン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)ジフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)フルオレン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシ-3-プロペニルフェニル)メタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス(p-トリルスルフォニロキシフェニル)フェニルメタンなどが挙げられる。

【0023】次に、上記一般式(2)で表される繰り返し構造単位(ただし、スルホン酸基を有しない)を有する重合体(以下「重合体(2)」ともいう)、および一般式(3)で表される繰り返し構造単位(ただし、スルホン酸基を有しない)を有する重合体(以下「重合体(3)」ともいう)について、説明する。

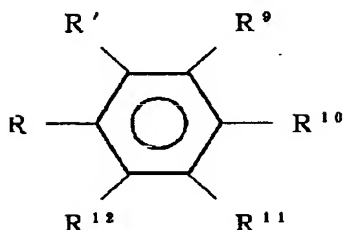
【0024】本発明で用いられる重合体(2)や(3)は、一般式(2)'、あるいは(3)'で表されるモノマー(ただし、いずれもスルホン酸基を有しない)を、遷移金属化合物を含む触媒系の存在下に、重合溶媒中で重合することにより製造される。

【0025】

【化8】



【0026】



【化9】

【0027】ここで、上記一般式(2)'～(3)'中、 $R^9 \sim R^{12}$ は、同一または異なり、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、または官能基を含む1価の有機基を示し、また、 $R \sim R'$ は一般式(1)'の $R \sim R'$ と同様である。ここで、 $R^9 \sim R^{12}$ 中、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基などが挙げられる。また、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基などが挙げられる。さらに、官能基を含む1価の有機基としては、例えばアリアルオキシ、アリアルオキソ、アリアルチオカルボニル、アリアルオキシカルボニル、アリアルチオ、アリアルスルホンなどが挙げられる。これらは、また、2つ以上の官能基を含む1価の有機基、例えばアリアルオキシアリアルオキソ、アリアルオキシアリアルスルホン、アリアルチオアリアルオキソなどが挙げられる。さらに、これらは、アリアル基の代わりに、アルキル基、アルキルアリアル基、アリアルアルキル基に代えて用いてもよい。

【0028】上記一般式(2)'表されるモノマーとしては、*m*-ジクロロベンゼン、*m*-ジブロモベンゼン、*m*-ジヨードベンゼン、*m*-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、2,4-ジブロモトルエン、2,4-ジヨードトルエン、3,5-ジクロロトルエン、3,5-ジブロモトルエン、3,5-ジヨードトルエン、2,6-ジクロロトルエン、2,6-ジブロモトルエン、2,6-ジヨードトルエン、3,5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2,4-ジブロモベンゾトリフルオライド、2,4-ジヨードベンゾトリフルオライド、

3,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、3,5-ジブロモトリフルオライド、3,5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1,3-ジブロモ-2,4,5,6-テトラフルオロベンゼン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、2,4-ジクロロフェニルトリルケトン、2,4-ジクロロフェニルフェニルメタン、2,4-ジクロロフェニルフェニルエタン、2,4-ジクロロフェニルフェニルプロパン、2,4-ジクロロフェニルフェニルスルホン、2,4-ジクロロフェニルフェニルスルフィド、3,5-ジクロロフェニルフェニルスルホン、3,5-ジクロロフェニルフェニルスルフィド、2,4-ジクロロフェノキシベンゼン、3,5-ジクロロフェノキシベンゼン、2,4-ジクロロビフェニルオキシベンゼン、3,5-ジクロロビフェニルオキシベンゼン、2,4-ジクロロベンズアニリド、3,5-ジクロロベンズアニリド、2,4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノンなどが挙げられ、好ましくは*m*-ジクロロベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、3,5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,4-ジクロロベンゾトリフルオライドである。

【0029】また、上記一般式(3)'で表されるモノマーとしては、*o*-ジクロロベンゼン、*o*-ジブロモベンゼン、*o*-ジヨードベンゼン、*o*-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,3-ジクロロトルエン、2,3-ジブロモトルエン、2,3-ジヨードトルエン、3,4-ジクロロトルエン、3,4-ジブロモトルエン、3,4-ジヨードトルエン、2,3-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、3,4-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、3,4-ジクロロベンゾトリフルオライド、3,4-ジブロモベンゾトリフルオライド、3,4-ジヨードベンゾトリフルオライド、1,2-ジブロモ-3,4,5,6-テトラフルオロベンゼン、2,3-ジクロロベンゾフェノン、2,3-ジクロロフェニルトリルケトン、2,3-ジクロロフェニルフェニルメタン、



2, 3-ジクロロフェニルフェニルエタン、2, 3-ジクロロフェニルフェニルプロパン、2, 3-ジクロロフェニルフェニルスルホン、2, 3-ジクロロフェニルフェニルスルフィド、3, 4-ジクロロフェニルフェニルスルホン、3, 4-ジクロロフェニルフェニルスルフィド、2, 3-ジクロロフェノキシベンゼン、3, 4-ジクロロフェノキシベンゼン、2, 3-ジクロロビフェニルオキシベンゼン、3, 4-ジクロロビフェニルオキシベンゼン、2, 3-ジクロロベンズアニリド、3, 4-ジクロロベンズアニリド、2, 3-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノンなどが挙げられ、好ましくはオ-ジクロロベンゼン、3, 4-ジクロロベンゾトリフルオリドである。

【0030】以上の本発明で用いられる重合体(1)～(3)を製造する際に使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系としては、①遷移金属塩および配位子、または配位子が配位された遷移金属(塩)、ならびに②還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などが挙げられる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。また、配位子としては、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビピリジン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィン)プロパンなどが挙げられるが、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビピリジンが好ましい。上記配位子は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

【0031】さらに、あらかじめ配位子が配位された遷移金属(塩)としては、例えば、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、臭化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、ヨウ化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、硝酸ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2, 2'-ビピリジン)、臭化ニッケル(2, 2'-ビピリジン)、ヨウ化ニッケル(2, 2'-ビピリジン)、硝酸ニッケル(2, 2'-ビピリジン)、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどが挙げられるが、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2, 2'-ビピリジン)が好ましい。

【0032】本発明の触媒系において使用することができる上記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガ

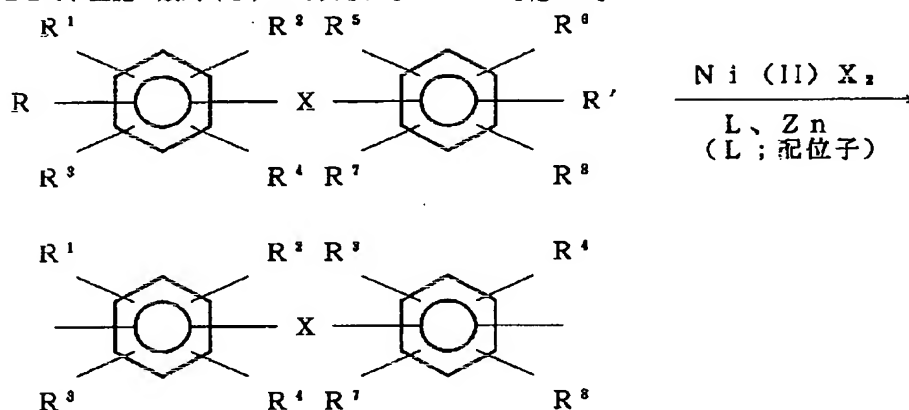
ン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどを挙げることができるが、亜鉛、マグネシウム、マンガが好ましい。これらの還元剤は、酸や有機酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。また、本発明の触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などが挙げられるが、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0033】触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩または配位子が配位された遷移金属(塩)が、上記一般式(1)'～(3)'で表されるモノマー1モルに対し、通常、0.0001～10モル、好ましくは0.01～0.5モルである。0.0001モル未満では、重合反応が十分に進行せず、一方、10モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。触媒系において、遷移金属塩および配位子を用いる場合、この配位子の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となり、一方、100モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。また、触媒系における還元剤の使用割合は、上記一般式(1)'～(3)'で表されるモノマー1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、重合が充分進行せず、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になるという問題がある。さらに、触媒系に「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記一般式(1)'～(3)'で表されるモノマー1モルに対し、通常、0.001～100モル、好ましくは0.01～1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不充分であり、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となるという問題がある。

【0034】本発明で使用することのできる重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、γ-ブチロラクタムなどが挙げられ、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。重合溶媒中における上記一般式(1)'～(3)'で表され

るモノマーの濃度は、通常、1～90重量%、好ましくは5～40重量%である。また、本発明の重合体を重合する際の重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは50～80℃である。また、重合時間は、通常、0.5～100時間、好ましくは1～40時間である。

【0035】ここで、上記一般式(1)'で表されるモノ



【0037】なお、上記一般式(1)で表される繰り返し構造単位(ただし、スルホン酸基を有しない)からなる重合体(1)の構造は、赤外線吸収スペクトルによって、1,200～1,150 $\text{cm}^{-1}$ 、3,400～3,200 $\text{cm}^{-1}$ の吸収により確認でき、これらの組成比は、スルホン酸の中和滴定や、元素分析により知ることができる。また、核磁気共鳴スペクトル( $^1\text{H-NMR}$ )により、6.0～8.5ppmのピークから、その構造を確認することができる。

【0038】本発明の膜形成材料に用いられる、上記一般式(1)～(3)で表される繰り返し構造単位を有するスルホン酸基含有重合体は、上記スルホン酸基を有しない重合体(1)～(3)に、常法によりスルホン酸基を導入することにより得ることができる。スルホン酸基を導入する方法としては、例えば、上記スルホン酸基を有しない重合体(1)～(3)を、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、公知の条件でスルホン化することができる〔Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p730 (1993); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p736 (1994); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p2490～2492 (1993)〕。

【0039】すなわち、このスルホン化の反応条件としては、上記スルホン酸基を有しない重合体(1)～(3)を、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、上記スルホン化剤と反応させる。溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、ジメチルアセトアミド、ジ

メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応温度は特に制限はないが、通常、-50～200℃、好ましくは-10～100℃である。また、反応時間は、通常、0.5～1,000時間、好ましくは1～200時間である。

【0036】

【化10】

メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応温度は特に制限はないが、通常、-50～200℃、好ましくは-10～100℃である。また、反応時間は、通常、0.5～1,000時間、好ましくは1～200時間である。

【0040】また、スルホン酸基を導入する方法としては、例えば水素化リチウムなどを用いて脱水素化できる構造の重合体(1)～(3)を、脱水素化のメタル化反応後、1,3-プロパンスルホンのような環状硫酸エステルを用いてこの重合体中に2級アミンを導入させる方法も挙げることができる。

【0041】すなわち、このスルホン酸基導入の反応条件としては、例えば上記スルホン酸基を有しない重合体(1)～(3)を、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、水素化リチウムを20～120℃で、0.5～5時間反応させ、次いでプロパンスルホンで-10～80℃の温度で、数時間反応させてスルホン酸基を導入することなどが挙げられる。

【0042】このようにして得られる、上記一般式(1)～(3)で表される繰り返し構造単位を有するスルホン酸基含有重合体中の、スルホン酸基量は、重合体を構成する1ユニットに対して、通常、0.05～3個、好ましくは0.3～2.0個である。0.05個未満では、プロトン伝導性が上がらず、一方3個を超えると、親水性が向上し、耐久性が低下する。

【0043】また、このようにして得られる本発明のスルホン酸基含有重合体のスルホン化前の前駆体のポリマーの分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、1,000～1,000,000、好ましくは1,500

0～200,000である。1,000未満では、成形フィルムにクラックが発生するなど、塗膜性が不十分であり、また強度的性質にも問題がある。一方、1,000,000を超えると、溶解性が不十分となり、また溶液粘度が高く、加工性が不良になるなどの問題がある。

【0044】本発明の膜形成材料は、上記スルホン酸基含有重合体以外に、硫酸、リン酸などの無機酸、カルボン酸を含む有機酸、適量の水などを併用しても良い。

【0045】本発明の膜形成材料を製造するには、例えば本発明のスルホン酸基含有重合体を溶剤に溶解したのち、キャストイングによりフィルム状に成形するキャストイング法や、溶融成形法などが挙げられる。ここで、キャストイング法における溶剤としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン系極性溶剤などが挙げられる。

【0046】本発明の膜形成材料は、例えば一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性の伝導膜に利用可能である。

【0047】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各種の測定項目は、下記のようにして求めた。

【0048】数平均分子量、重量平均分子量  
スルホン化前の前駆体ポリマーの数平均分子量、重量平均分子量は、溶媒にテトラヒドロフラン（THF）を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

【0049】スルホン化当量  
得られたポリマーから、フリーの残存している酸を除いて、十分に水洗し、乾燥後、所定量を秤量し、THF／水の混合溶剤に溶解し、フェノールフタレインを指示薬とし、NaOHの標準液にて滴定し、中和点から、スルホン化当量を求めた。

【0050】プロトン伝導度の測定

100%相対湿度下に置かれた直径13mmのフィルム状試料を、白金電極に挟み、密閉セルに封入し、インピーダンスアナライザー（HYP4192A）を用いて、周波数5～13MHz、印加電圧12mV、温度20℃、50℃、100℃にてセルのインピーダンスの絶対値と位相角を測定した。得られたデータは、コンピュータを用いて発振レベル12mVにて複素インピーダンス測定を行い、プロトン伝導率を算出した。

【0051】80℃の水中での変化

フィルムを、80℃のお湯に5時間浸漬し、浸漬前後の重量変化から、膨潤体積の変化量を測定し、下記の基準で評価した。

○；体積変化が15%未満

△；体積変化が15%以上、30%未満

×；体積変化が30%以上

【0052】参考合成例1

2,4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノンの合成

ジフェニルエーテル230g（1.35mol）、塩化アルミニウム156g（1.17mol）を、スターラー、滴下ロート、温度計を取り付けた三つ口フラスコにとり、氷浴につけ冷却した。2,4-ジクロロ安息香酸クロリドを126ml（0.9mol）滴下ロートにとり、攪拌した反応液中にゆっくりと滴下した。滴下終了後、氷浴をはずし室温に戻しながら、2時間攪拌を続けた。反応液を氷浴中に注ぎ、沈殿した生成物を酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して粗結晶280g（93%）を得た。これを、酢酸エチル／n-ヘキサンで再結晶し、200g（65%）の目的物を得た。このものの融点（mp）は、82～83℃であった。

【0053】参考合成例2

2,4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノンからのポリ（4'-フェノキシ-2,4-ベンゾフェノン）の合成

参考合成例1で合成した2,4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン24.0g（70mmol）、ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケルクロリド1.4g、ヨウ化ナトリウム1.4g、トリフェニルホスフィン7.3g、亜鉛11gをフラスコにとり、乾燥窒素置換した。N-メチルピロリドン（NMP）87.5mlを加え、90℃に加熱し、20時間攪拌し、反応を続けた。反応液を大過剰のメタノール：濃塩酸（容量比＝9：1）の混合液に注ぎ、生成物を沈殿させた。沈殿物をろ過、メタノールで洗浄後、乾燥し、目的の重合体18g（95%）を得た。GPCで求めた重合体の数平均分子量は6,700、重量平均分子量は12,500であった。

【0054】参考合成例3

2,4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノンと、4,4'-ジクロロベンゾフェノンからのポリ（4'-フェノキシ-2,4-ベンゾフェノン）とポリ（4,4'-ベンゾフェノン）共重合体の合成

参考合成例2で用いた2,4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン24.0g（70mmol）の代わりに、2,4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン21.6g（63mmol）と4,4'-ジクロロベンゾフェノン1.65g（7mmol）の混合物を用い、参考合成例2と同様に重合し、収量17.7g、収率96%で共重合体を得た。GPCで測定した数平均分子量は11,800、重量平均分子量は35,500であった。

## 【0055】参考合成例4

2, 4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノンと、2, 5-ジクロロベンゾフェノンからのポリ(4'-フェノキシ-2, 4-ベンゾフェノン)とポリ(2, 5-ベンゾフェノン)共重合体の合成

参考合成例2で用いた2, 4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン24.0g(70mmol)の代わりに、2, 4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン18.0g(42mmol)と2, 5-ジクロロベンゾフェノン6.6g(28mmol)の混合物を用い、参考合成例2と同様に重合し、収量16.0g、収率97%で共重合体を得た。GPCで測定した数平均分子量は12,000、重量平均分子量は24,900であった。

## 【0056】参考合成例5

2, 4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノンと、2, 5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノンからのポリ(4'-フェノキシ-2, 4-ベンゾフェノン)とポリ(4'-フェノキシ-2, 5-ベンゾフェノン)共重合体の合成

参考合成例2で用いた2, 4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン24.0g(70mmol)の代わりに、2, 4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン12.0g(35mmol)と2, 5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン12.0g(35mmol)の混合物を用い、参考合成例2と同様に重合し、収量18.1g、収率95%で共重合体を得た。GPCで測定した数平均分子量は32,000、重量平均分子量は94,900であった。

## 【0057】参考合成例6

9, 9-ビス(メチルスルフォニロキシフェニル)フルオレンと2, 4-ジクロロトルエンからのポリ(9, 9-ジフェニルフルオレン)とポリ(メチル-2, 4-フェニレン)共重合体の合成

参考合成例2で用いた2, 4-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン24.0g(70mmol)の代わりに、9, 9-ビス(メチルスルフォニロキシフェニル)フルオレン3.5g(7mmol)と2, 4-ジクロロトルエン10.1g(63mmol)の混合物を用い、参考合成例2と同様に重合し、収量7.6g、収率96%で共重合体を得た。GPCで測定した数平均分子量は5,200、重量平均分子量は13,900であった。

## 【0058】実施例1

スルホン化ポリ(4'-フェノキシ-2, 4-ベンゾフェノン)の合成

参考合成例2で合成したポリ(4'-フェノキシ-2, 4-ベンゾフェノン)20.0gを、濃硫酸200mlに加え、室温で96時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、沈殿をろ過、洗浄した。乾燥して、25.0gのスルホ

ン化ポリマーを得た。そのIRスペクトルを図1に示す。また、得られたスルホン化物のスルホン化当量、プロトン伝導度と、80℃、5時間の水中浸漬でのサンプルの変化を表1に示す。

## 【0059】実施例2

ポリ(4'-フェノキシ-2, 4-ベンゾフェノン)と、ポリ(4, 4'-ベンゾフェノン)共重合体のスルホン化物の合成

参考合成例3で合成したポリ(4'-フェノキシ-2, 4-ベンゾフェノン)とポリ(4, 4'-ベンゾフェノン)共重合体20.0gを、濃硫酸200mlに加え、室温で96時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、沈殿をろ過、洗浄した。乾燥して、24.4gの上記共重合体のスルホン化物を得た。そのIRスペクトルを図2に示す。また、得られたスルホン化物のスルホン化当量、プロトン伝導度と、80℃、5時間の水中浸漬でのサンプルの変化を表1に示す。

## 【0060】実施例3

ポリ(4'-フェノキシ-2, 4-ベンゾフェノン)と、ポリ(2, 5-ベンゾフェノン)共重合体のスルホン化物の合成

参考合成例4で合成したポリ(4'-フェノキシ-2, 4-ベンゾフェノン)とポリ(2, 5-ベンゾフェノン)共重合体20.0gを、濃硫酸200mlに加え、室温で96時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、沈殿をろ過、洗浄した。乾燥して、23.3gの上記共重合体のスルホン化物を得た。そのIRスペクトルを図3に示す。また、得られたスルホン化物のスルホン化当量、プロトン伝導度と、80℃、5時間の水中浸漬でのサンプルの変化を表1に示す。

## 【0061】実施例4

ポリ(4'-フェノキシ-2, 4-ベンゾフェノン)と、ポリ(4'-フェノキシ-2, 5-ベンゾフェノン)共重合体のスルホン化物の合成

参考合成例5で合成したポリ(4'-フェノキシ-2, 4-ベンゾフェノン)とポリ(4'-フェノキシ-2, 5-ベンゾフェノン)共重合体20.0gを、濃硫酸200mlに加え、室温で96時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、沈殿をろ過、洗浄した。乾燥して、25.0gの上記共重合体のスルホン化物を得た。そのIRスペクトルを図4に示す。また、得られたスルホン化物のスルホン化当量、プロトン伝導度と、80℃、5時間の水中浸漬でのサンプルの変化を表1に示す。

## 【0062】実施例5

ポリ(9, 9-ジフェニルフルオレン)とポリ(メチル-2, 4-フェニレン)共重合体のスルホン化物の合成

参考合成例6で合成したポリ(9, 9-ジフェニルフルオレン)とポリ(メチル-2, 4-フェニレン)共重合体20.0gを、濃硫酸200mlに加え、室温で96時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、沈殿をろ過、洗浄し

た。乾燥して、25.5gの上記共重合体のスルホン化物を得た。そのIRスペクトルを図5に示す。また、得られたスルホン化物のスルホン化当量、プロトン伝導度と80℃、5時間の水中浸漬でのサンプルの変化を表1

に示す。

【0063】

【表1】

	スルホン化当量 (当量/kg)	プロトン伝導度 (S/cm <sup>2</sup> )	80℃の水中で の水中での変化
		測定温度	
実施例1	388	20℃; 3.1×10 <sup>-2</sup>	○
		50℃; 1.8×10 <sup>-2</sup>	
		80℃; 1.5×10 <sup>-2</sup>	
実施例2	419	20℃; 1.2×10 <sup>-2</sup>	○
		50℃; 8.2×10 <sup>-3</sup>	
		80℃; 5.3×10 <sup>-3</sup>	
実施例3	492	20℃; 1.3×10 <sup>-2</sup>	○
		50℃; 8.6×10 <sup>-3</sup>	
		80℃; 6.2×10 <sup>-3</sup>	
実施例4	388	20℃; 3.4×10 <sup>-2</sup>	○
		50℃; 2.0×10 <sup>-2</sup>	
		80℃; 0.2×10 <sup>-2</sup>	
実施例5	201	20℃; 1.0×10 <sup>-2</sup>	○
		50℃; 7.5×10 <sup>-3</sup>	
		80℃; 5.2×10 <sup>-3</sup>	

【0064】

【発明の効果】本発明の膜形成材料は、広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を有し、かつ基板、電極に対する密着性が優れ、脆くなく強度において優れている。従って、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などの伝導膜として利用可能であり、この工業的意義は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたスルホン化ポリマーのIRチャートである。

【図2】実施例2で得られたスルホン化ポリマーのIRチャートである。

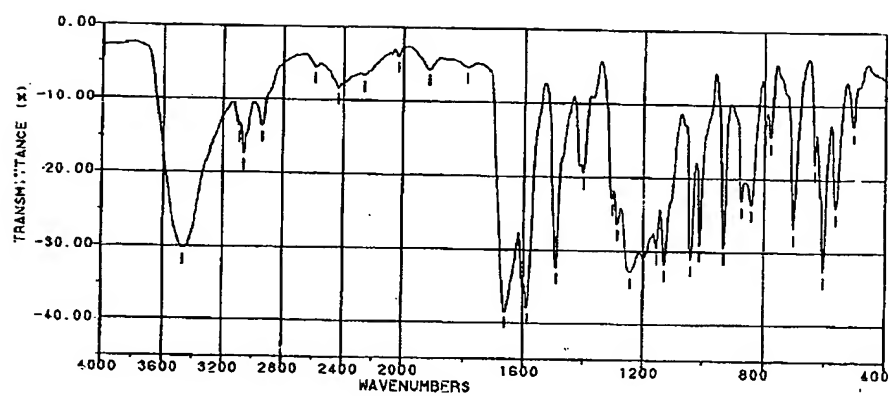
【図3】実施例3で得られたスルホン化ポリマーのIRチャートである。

【図4】実施例4で得られたスルホン化ポリマーのIRチャートである。

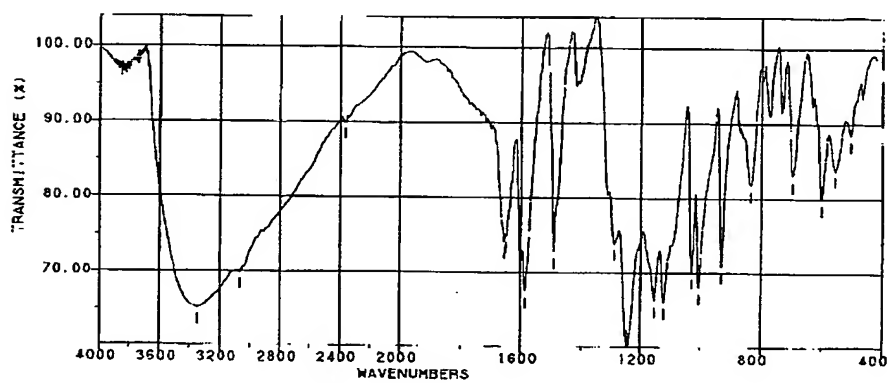
【図5】実施例5で得られたスルホン化ポリマーのIRチャートである。

(第3) 01-192531 (P2001-192531A)

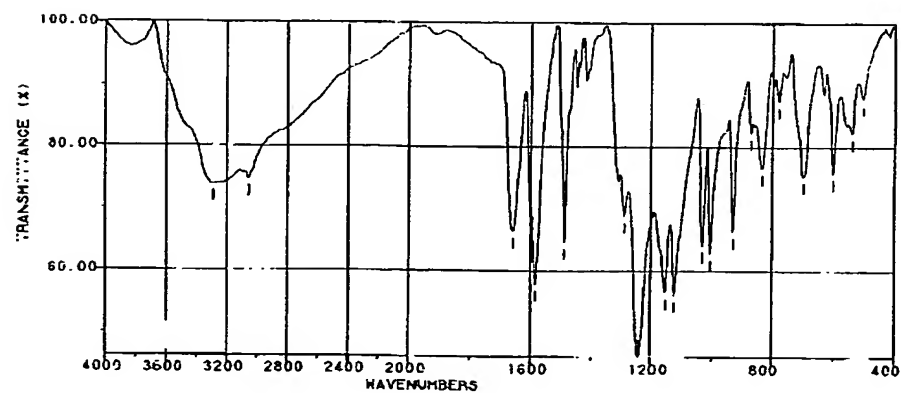
【図1】



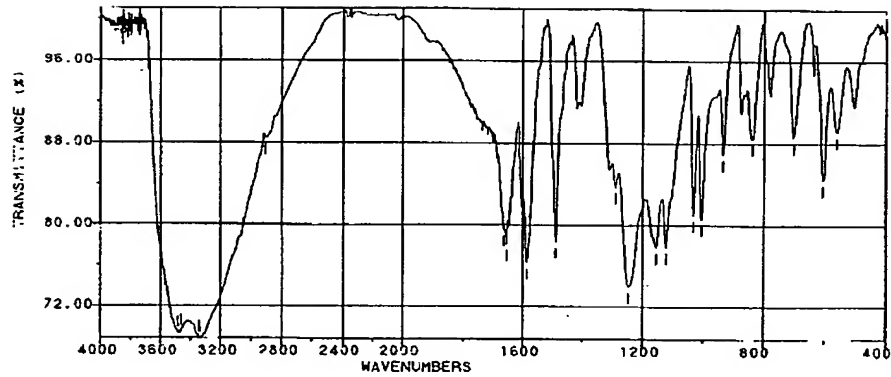
【図2】



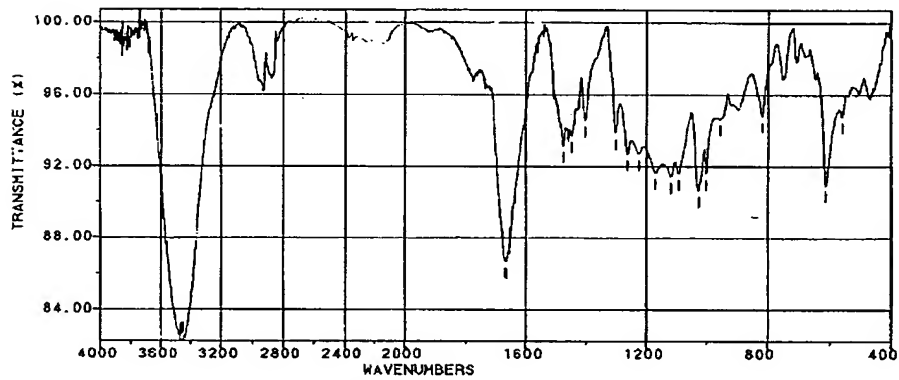
【図3】



【図4】



【図5】




---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
H 0 1 M	8/02	G 0 1 N 27/30	3 3 1 C
	10/40	H 0 1 G 9/02	3 3 1 G
(72)発明者 山川 芳孝	東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内	(72)発明者 イーゴリ ロジャンスキー	東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内
(72)発明者 角田 真由美	東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内	Fターム(参考) 4J002 CE001 CN041 GQ00 GQ02	
(72)発明者 川辺 謙一	東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内	5G301 CA30 CD01	
		5H024 FF21 FF32 FF38 HH01	
		5H026 CX05 EE18 HH01 HH05	
		5H029 AM16 EJ14	